

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-107597

(43)Date of publication of application : 08.04.2004

(51)Int.Cl.

C08G 77/28
C08G 77/392
H01B 1/06
// H01M 6/18
H01M 10/40

(21)Application number : 2002-275822

(71)Applicant : NIHON YAMAMURA GLASS CO LTD
NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED
INDUSTRIAL & TECHNOLOGY

(22)Date of filing : 20.09.2002

(72)Inventor : KAWABE KAZUHIRO
KIKUKAWA TAKASHI
KURAOKA KOUJI
YAZAWA TETSUO

(54) ION CONDUCTIVE MEMBRANE FORMED BY ORGANIC/INORGANIC HYBRID

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an ion conductive material that is readily prepared and has excellent ionic conductivity, heat resistance and water resistance.

SOLUTION: The composite material comprising polyorganosiloxane copolymers is prepared by a process involving the following 4 steps: (1) water is added to compound A represented by the formula: $R_mSi(OR')_{4-m}$ (R, R' are each a 1-3C alkyl; m is an integer of 0-2) to proceed hydrolysis/polycondensation reactions; (2) on the way of these reactions, compound B represented by the formula: $X_nSi(OR'')_{4-n}$ (X is phenyl; R'' is a 1-3C alkyl; n is 1 or 2) is added to carry out the reaction and further compound C represented by the formula: $HS-Y-Si(OR''')_pR'''^{3-p}$ (Y is a 1-5C alkylene, R'' and R''' are each a 1-3C alkyl, p is 2 or 3) and water added to proceed the following reactions of the compounds A and B, simultaneously the hydrolysis and polycondensation reactions of compound C are proceeded; (3) the resultant sol solution is solidified by drying; and (4) the mercapto groups in the solidified products are oxidized to sulfonic acid groups.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

11.08.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-107597

(P2004-107597A)

(43) 公開日 平成16年4月8日(2004. 4. 8)

(51) Int. Cl.⁷

F I

テーマコード (参考)

C08G 77/28

C08G 77/28

4 J 035

C08G 77/392

C08G 77/392

5 G 301

H01B 1/06

H01B 1/06

A

5 H 024

// H01M 6/18

H01M 6/18

E

5 H 029

H01M 10/40

H01M 10/40

B

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2002-275822 (P2002-275822)

(22) 出願日 平成14年9月20日 (2002. 9. 20)

(出願人による申告) 国等の委託研究の成果に係る特許出願 (平成14年度新エネルギー・産業技術総合開発機構「ナノガラス技術」プロジェクト委託研究、産業活力再生特別措置法第30条の適用を受けるもの)

(71) 出願人 000178826

日本山村硝子株式会社

兵庫県西宮市浜松原町2番21号

(71) 出願人 301021533

独立行政法人産業技術総合研究所

東京都千代田区霞が関1-3-1

(74) 代理人 100104639

弁理士 早坂 巧

(72) 発明者 川部 和広

大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 独立

行政法人産業技術総合研究所 関西センタ
一内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機無機ハイブリッドによるイオン伝導膜

(57) 【要約】

【課題】 製造容易で、イオン伝導性、耐熱性、耐水性に優れたイオン伝導性材料を提供すること。

【解決手段】 1) 式: $R_m Si(OR')_{4-m}$ (R, R' は炭素数1~3のアルキル基、mは0~2の整数) の化合物Aに水を加えて加水分解・重縮合反応を進行させ、2) 反応の途中で、式: $X_n Si(OR'')_{4-n}$ (Xはフェニル基、R''は炭素数1~3のアルキル基、nは1又は2) の化合物Bを加えてその反応を行わせつつ、式: $HS-Y-Si(OR''')_p R'''_{3-p}$ (Yは炭素数1~5のアルキレン基、R'''及びR''は炭素数1~3のアルキル基、pは2又は3) の化合物C及び水を加えて化合物A及びBのその後の反応と共に化合物Cの加水分解及び重縮合を進行させ、3) 得られたゾル溶液を乾燥固化させ、4) 固化物のメルカプト基をスルホン酸基へと酸化する、ステップを含む方法により得られる、共重合ポリオルガノシロキサンよりなる複合材料。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項1】

式： $R_m Si(OR')_{4-m}$ （式中、 R, R' は炭素数1～3のアルキル基を、及び、 m は0～2の整数を表す。）で示されるシラン化合物Aに水を加えることにより、該シラン化合物Aの加水分解及び重縮合反応を進行させるステップと、該反応の途中において、反応混合物に式： $HS-Y-Si(OR'')_p R''_{3-p}$ （式中、 Y は炭素数1～5のアルキレン基を、 R'' 及び R''' は炭素数1～3のアルキル基を、及び p は2又は3を表す。）で示されるメルカプト基を有するシラン化合物C及び水を加えて混合することにより、該シラン化合物Aのその後の加水分解及び重縮合反応と共に該シラン化合物Cの加水分解及び重縮合を進行させるステップと、これにより得られたゾル溶液を乾燥させて固化させるステップと、得られた固化物のメルカプト基をスルホン酸基へと酸化するステップとを含む方法により得られる、共重合ポリオルガノシロキサンよりなる複合材料。

10

【請求項2】

式： $R_m Si(OR')_{4-m}$ （式中、 R, R' は炭素数1～3のアルキル基を、及び、 m は0～2の整数を表す。）で示されるシラン化合物Aに水を加えることにより、該シラン化合物Aの加水分解及び重縮合反応を進行させるステップと、該反応の途中において、反応混合物に式： $X_n Si(OR'')_{4-n}$ （式中、 X はフェニル基を、 R'' は炭素数1～3のアルキル基を、及び n は1又は2を表す。）で示されるシラン化合物Bを加えて混合することにより該シラン化合物Bの加水分解及び重縮合反応をも同時に行わせつつ、更に式： $HS-Y-Si(OR'')_p R''_{3-p}$ （式中、 Y は炭素数1～5のアルキレン基を、 R'' 及び R''' は炭素数1～3のアルキル基を、及び p は2又は3を表す。）で示されるメルカプト基を有するシラン化合物C及び水を加えて混合することにより、該シラン化合物A及び該シラン化合物Bのその後の加水分解及び重縮合反応と共に該シラン化合物Cの加水分解及び重縮合を進行させるステップと、これにより得られたゾル溶液を乾燥させて固化させるステップと、得られた固化物のメルカプト基をスルホン酸基へと酸化するステップとを含む方法により得られる、共重合ポリオルガノシロキサンよりなる複合材料。

20

【請求項3】

該スルホン酸基中の水素を、 Na^+ 、 Li^+ 、 K^+ 又は NH_4^+ で置換するステップを更に含むものである、請求項1又は2の方法により得られる、 $-Y-SO_3M$ 基（式中、 Y は炭素数1～5のアルキレン基を、 M は、 Na 、 Li 、 K 又は NH_4 を表す。）を担持する共重合ポリオルガノシロキサンよりなる複合材料。

30

【請求項4】

該シラン化合物Aの10重量部に対して、該シラン化合物Cの使用量が1～10重量部である、請求項1ないし3の何れかの複合材料。

【請求項5】

該シラン化合物Aの10重量部に対して、該シラン化合物Bの使用量が0～20重量部、該シラン化合物Cの使用量が1～10重量部である、請求項1ないし4の何れかの複合材料。

【請求項6】

$-Y-SO_3M$ 基（式中、 Y は炭素数1～5のアルキレン基を、 M は、 H 、 Na 、 Li 、 K 又は NH_4 を表す。）を Si 原子に結合して有する繰返し単位（C）を含んでなるポリオルガノシロキサンが、 Si 原子あたり0～2個の炭素数1～3のアルキル基を Si 原子に結合して有する繰返し単位（A）を含んでなるポリオルガノシロキサン中に均一に分散されてなる、複合材料。

40

【請求項7】

$-Y-SO_3M$ 基（式中、 Y は炭素数1～5のアルキレン基を、 M は、 H 、 Na 、 Li 、 K 又は NH_4 を表す。）を Si 原子に結合して有する繰返し単位（C）を含んでなるポリオルガノシロキサンが、 Si 原子あたり1個又は2個のフェニル基を Si 原子に結合して有する繰返し単位（B）と、 Si 原子あたり0～2個の炭素数1～3のアルキル基を

50

S i 原子に結合して有する繰り返し単位 (A) とを含んでなる共重合ポリオルガノシロキサン中に均一に分散されてなる、複合材料。

【請求項 8】

ポリオルガノシロキサンを構成する S i 原子の数に対する $-Y-SO_3M$ 基 (式中、Y は炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基を、M は、H、Na、Li、K 又は NH_4 を表す。) の数の比率が 1 ~ 50 モル% である、請求項 6 又は 7 の複合材料。

【請求項 9】

ポリオルガノシロキサンを構成する S i 原子の数に対する、 $-Y-SO_3M$ 基 (式中、Y は炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基を、M は、H、Na、Li、K 又は NH_4 を表す。) を S i 原子に結合して有する繰り返し単位 (C) の数の比率が 1 ~ 50 モル%、S i 原子あたり 1 個又は 2 個のフェニル基を S i 原子に結合して有する繰り返し単位 (B) の数の比率が 0 ~ 50 モル%、S i 原子あたり 0 ~ 2 個の炭素数 1 ~ 3 のアルキル基を S i 原子に結合して有する繰り返し単位 (A) の数の比率が 30 ~ 85 モル% である、請求項 6 又は 7 の複合材料。

【請求項 10】

温度 25℃、相対湿度 60% において 1, 000 Hz で測定した電気伝導度が $1 \times 10^{-5} S/cm$ 以上である、請求項 1 ないし 9 の何れかの複合材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、特定の組合せのポリオルガノシロキサンからなる複合材料、及びこれを用いたイオン伝導体及び高分子固体電解質に関する。

【0002】

【従来の技術】

イオン伝導体及び高分子固体電解質よりなる膜として、パールフルオロアルキルスルホン酸膜等が使用されているが、それらの膜には、耐熱性が不十分であるという問題がある。耐熱性を向上させたイオン伝導膜及び高分子固体電解質膜を得るために、有機-無機複合材料の適用が模索されているが、イオン伝導膜又は高分子固体電解質膜として適した有機-無機複合材料は、未だ開発されていない。

【0003】

すなわち、有機-無機複合材料による高分子固体電解質膜として、例えば、メチルハイドロジェンシリコーンに、メタクリル酸ポリエチレンオキシドをグラフト重合させた反応物と無機イオン塩とからなるものが知られている (特許文献 1 参照。)。また、オルガノポリシロキサンの存在下、(メタ) アクリル酸アルキルエステル等を重合することによって得られる重合体に、リチウム電解質塩を含有する有機電解液を含浸させてなるものが知られている (特許文献 2 参照。)。しかしながら、これらの有機-無機複合材料は、有機成分と無機成分との相溶性が悪く、そのため、製造が困難であるという問題を有するものであった。

【0004】

【特許文献 1】

特開昭 63-55810 号公報

【特許文献 2】

特開平 11-232925 号公報

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

上記背景の下で、本発明は、イオン性置換基を有するポリオルガノシロキサン複合材料であって、製造が容易であり、且つイオン伝導性、耐熱性、耐水性に優れたイオン伝導性材料を、更には、膜形成が容易であるイオン伝導性材料を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、特定のシラン化合物を加水分解及び重縮合反応に付しつつ、メルカプト基を有するアルコキシシランを加え、これらの化合物の加水分解及び重縮合を続行させることにより、各成分が均一に混合したゾル溶液を得ることができ、得られたゾル溶液を乾燥させて固化させることにより得られる固化物のメルカプト基をスルホン酸基へと酸化することにより得られる複合材料が、イオン伝導性、耐熱性及び耐水性に優れたイオン伝導膜とでき、更に、膜形成を容易化することもできることを見出し、これらの知見に基づき本発明を完成させた。

【0007】

すなわち本発明は、

(1) 式： $R_m Si(OR')_{4-m}$ (式中、 R 、 R' は炭素数1～3のアルキル基を、及び、 m は0～2の整数を表す。) で示されるシラン化合物Aに水を加えることにより、該シラン化合物Aの加水分解及び重縮合反応を進行させるステップと、該反応の途中において、反応混合物に式： $HS-Y-Si(OR'')_p R''_{3-p}$ (式中、 Y は炭素数1～5のアルキレン基を、 R'' 及び R''' は炭素数1～3のアルキル基を、及び p は2又は3を表す。) で示されるメルカプト基を有するシラン化合物C及び水を加えて混合することにより、該シラン化合物Aのその後の加水分解及び重縮合反応と共に該シラン化合物Cの加水分解及び重縮合を進行させるステップと、これにより得られたゾル溶液を乾燥させて固化させるステップと、得られた固化物のメルカプト基をスルホン酸基へと酸化するステップとを含む方法により得られる、共重合ポリオルガノシロキサンよりなる複合材料、

(2) 式： $R_m Si(OR')_{4-m}$ (式中、 R 、 R' は炭素数1～3のアルキル基を、及び、 m は0～2の整数を表す。) で示されるシラン化合物Aに水を加えることにより、該シラン化合物Aの加水分解及び重縮合反応を進行させるステップと、該反応の途中において、反応混合物に式： $X_n Si(OR'')_{4-n}$ (式中、 X はフェニル基を、 R'' は炭素数1～3のアルキル基を、及び n は1又は2を表す。) で示されるシラン化合物Bを加えて混合することにより該シラン化合物Bの加水分解及び重縮合反応をも同時に行わせつつ、更に式： $HS-Y-Si(OR'')_p R''_{3-p}$ (式中、 Y は炭素数1～5のアルキレン基を、 R'' 及び R''' は炭素数1～3のアルキル基を、及び p は2又は3を表す。) で示されるメルカプト基を有するシラン化合物C及び水を加えて混合することにより、該シラン化合物A及び該シラン化合物Bのその後の加水分解及び重縮合反応と共に該シラン化合物Cの加水分解及び重縮合を進行させるステップと、これにより得られたゾル溶液を乾燥させて固化させるステップと、得られた固化物のメルカプト基をスルホン酸基へと酸化するステップとを含む方法により得られる、共重合ポリオルガノシロキサンよりなる複合材料、

(3) 該スルホン酸基中の水素を、 Na^+ 、 Li^+ 、 K^+ 又は NH_4^+ で置換するステップを更に含むものである、上記(1)又は(2)の方法により得られる、 $-Y-SO_3M$ 基 (式中、 Y は炭素数1～5のアルキレン基を、 M は、 Na 、 Li 、 K 又は NH_4 を表す。) を担持する共重合ポリオルガノシロキサンよりなる複合材料、

(4) 該シラン化合物Aの10重量部に対して、該シラン化合物Cの使用量が1～10重量部である、上記(1)ないし(3)の何れかの複合材料、

(5) 該シラン化合物Aの10重量部に対して、該シラン化合物Bの使用量が0～20重量部、該シラン化合物Cの使用量が1～10重量部である、上記(1)ないし(4)の何れかの複合材料、

(6) $-Y-SO_3M$ 基 (式中、 Y は炭素数1～5のアルキレン基を、 M は、 H 、 Na 、 Li 、 K 又は NH_4 を表す。) を Si 原子に結合して有する繰り返し単位(C)を含んでなるポリオルガノシロキサンが、 Si 原子あたり0～2個の炭素数1～3のアルキル基を Si 原子に結合して有する繰り返し単位(A)を含んでなるポリオルガノシロキサン中に均一に分散されてなる、複合材料、

(7) $-Y-SO_3M$ 基 (式中、 Y は炭素数1～5のアルキレン基を、 M は、 H 、 Na 、 Li 、 K 又は NH_4 を表す。) を Si 原子に結合して有する繰り返し単位(C)を含んで

10

20

30

40

50

なるポリオルガノシロキサンが、Si原子あたり1個又は2個のフェニル基をSi原子に結合して有する繰返し単位(B)と、Si原子あたり0～2個の炭素数1～3のアルキル基をSi原子に結合して有する繰返し単位(A)とを含んでなる共重合ポリオルガノシロキサン中に均一に分散されてなる、複合材料、

(8) ポリオルガノシロキサンを構成するSi原子の数に対する $-Y-SO_3M$ 基(式中、Yは炭素数1～5のアルキレン基を、Mは、H、Na、Li、K又は NH_4 を表す。)の数の比率が1～50モル%である、上記(6)又は(7)の複合材料、

(9) ポリオルガノシロキサンを構成するSi原子の数に対する、 $-Y-SO_3M$ 基(式中、Yは炭素数1～5のアルキレン基を、Mは、H、Na、Li、K又は NH_4 を表す。)をSi原子に結合して有する繰返し単位(C)の数の比率が1～50モル%、Si原子あたり1個又は2個のフェニル基をSi原子に結合して有する繰返し単位(B)の数の比率が0～50モル%、Si原子あたり0～2個の炭素数1～3のアルキル基をSi原子に結合して有する繰返し単位(A)の数の比率が30～85モル%である、上記(6)又は(7)の複合材料、及び

(10) 温度25℃、相対湿度60%において1,000Hzで測定した電気伝導度が $1 \times 10^{-5} S/cm$ 以上である、請求項1ないし9の何れかの複合材料、を提供する。

【0008】

【作用】

上記構成になる本発明の複合材料及びこれからなるイオン伝導膜は、ポリオルガノシロキサンのマトリックス中に $-SH$ 基の酸化により生成したイオン性置換基 $-SO_3H$ 基(又はその塩)を有するポリオルガノシロキサンが伝導パスを形成しており、その結果、優れたイオン伝導性が得られる。しかも、該材料及び該イオン伝導膜は、ポリオルガノシロキサンに基づくものであることから、耐熱性及び耐水性に優れる。また、該複合材料及びイオン伝導膜は、強度に優れ、膜形態での使用に特に適したものとなる。

【0009】

【発明の実施の形態】

本発明の複合材料は次のようにして製造することができる。すなわち、式： $R_m Si(OR')_{4-m}$ (式中、R、R'は炭素数1～3のアルキル基を、及び、mは0～2の整数を表す。)で示されるシラン化合物Aに水を加えて加水分解及び重縮合を先ず進行させておき、反応の途中で、反応混合物に式： $X_n Si(OR'')_{4-n}$ (式中、Xはフェニル基を、R''は炭素数1～3のアルキル基を、及びnは1又は2を表す。)で示されるシラン化合物Bを加えて混合することにより該シラン化合物Bの加水分解及び重縮合をも同時に進行させつつ、式： $HS-Y-Si(OR''')_p R''''_{3-p}$ (式中、Yは炭素数1～5のアルキレン基を、R'''及びR''''は炭素数1～3のアルキル基を、及びpは2又は3を表す。)で示されるメルカプト基を有するシラン化合物Cを加えて加水分解及び重縮合させることによってゾル溶液とし、これを乾燥させて固化させ、得られた固化物のメルカプト基を適宜の酸化剤により酸化してスルホン酸基に変換する。こうして得られた複合材料はまた、 Na^+ 、 Li^+ 、 K^+ 又は NH_4^+ を含有する溶液に浸漬することにより、該 $-SO_3H$ 基中のHを、 Na^+ 、 Li^+ 、 K^+ 又は NH_4^+ その他で置換してもよい。

【0010】

また、式： $X_n Si(OR'')_{4-n}$ (式中、Xはフェニル基を、R''は炭素数1～3のアルキル基を、及びnは1又は2を表す。)で示されるシラン化合物Bをも用いる場合には、シラン化合物Aに水を加えて加水分解及び重縮合を先ず進行させておき、反応の途中で、反応混合物にシラン化合物Bを加えて混合することにより該シラン化合物Bの加水分解及び重縮合をも同時に進行させつつ、更に、シラン化合物C及び水を加えればよく、その他の操作はシラン化合物A及びシラン化合物Cのみを用いる場合と同様である。

【0011】

上記の製造工程において、シラン化合物Aへの水の添加により、加水分解によるシラノール化合物の生成と、生成したシラノール化合物同士の重縮合が開始される。シラン化合物

A: $R_m Si(OR')_{4-m}$ において、その $-OR'$ 基 1 個を $-OH$ 基及び HOR' へと加水分解するためには、1 個の H_2O 分子が必要である。また、2 個のシラノール化合物の $-OH$ 基各 1 個同士の間での重縮合が起こり $Si-O-Si$ 結合が形成すると、1 個の H_2O が放出される（すなわちシラノール 1 分子あたり H_2O 分子 1/2 個）。従って、シラン化合物 A の有する $-OR'$ 基 1 個が加水分解され次いで重縮合に与るためには、1/2 個の H_2O 分子を要する。シラン化合物 A は $-OR'$ 基を $4-m$ 個 ($m=0\sim 2$) 有することから、シラン化合物 A の 1 モルが加水分解され次いで完全に重縮合するとき消費される正味の H_2O のモル数は、 $(4-m)/2$ モルである。例えば、シラン化合物 A がテトラエトキシシラン $Si(OEt)_4$ (分子量=208.3) の場合、1 モル (208.3 g) の加水分解及び重縮合が完全に行われる場合に消費される H_2O 量は、2 モル (36.0 g) である。但し、シラン化合物 A の加水分解と重縮合とは、完全にリンクして同時並行的に進行・完結するわけではないから、1 モルのシラン化合物 A について、反応を完了させるに要する H_2O 量は、上記 $(4-m)/2$ モルと、シラン化合物 A の全ての $-OR'$ 基が先ず完全に加水分解するに必要な量である $(4-m)$ モルとの、中間の値となり、そのような値より水の量が少ないときは、加水分解及び重縮合の反応は完結しない。

【0012】

上記の製造工程において、シラン化合物 A に水を加えて加水分解及び重縮合反応を開始させた後、重縮合反応が完結するより十分に早い、途中の段階で次のステップであるシラン化合物 C (又は B 及び C) 等の添加を行うためには、例えばシラン化合物 A に反応を完結させるに十分量の水を加えた上で、不十分な反応時間の後に次のステップに移ることにより行ってもよく、またシラン化合物 A に最初に加える水の量を、完全な加水分解と重縮合に理論上不可欠な水量より少なくすることによってもよい。これは、そのような理論上必要な量の、例えば、40~95%、より好ましくは 50~70% 等とすることによって容易に行うことができる。また、反応時間と水の量との双方を適宜調節してもよい。シラン化合物 A の加水分解及び重縮合反応中の任意の時点における重合の進行状況は、反応混合物をサンプリングし、ゲル濾過クロマトグラフィーによって生成物の分子量分布をみることによって知ることができる。従って、反応時間の調節をする場合には、一定の条件下の反応の進行状況を経時的にゲル濾過クロマトグラフィーにより確認しておけば、同一条件下での以後の反応時間は、それらの結果に基づいて設定することができる。

本発明の複合材料の製造にシラン化合物 B を用いる場合には、シラン化合物 C 及び水の添加は、シラン化合物 B の添加後直ちに行ってもよく、シラン化合物 B の添加後所定時間（例えば 30 分間）攪拌した後に行ってもよい。

【0013】

シラン化合物 A の代表例としては、メチルトリエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラメトキシシランが挙げられる。これらのうち、テトラエトキシシランが特に好ましい。

【0014】

シラン化合物 B の代表例としては、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシランが挙げられる。これらのうち、フェニルトリエトキシシラン及びフェニルトリメトキシシランが特に好ましい。該シラン化合物 B 中のフェニル基は、本発明の目的に反しない限り、置換基を有していてもよい。

【0015】

メルカプト基を有するシラン化合物 C の例としては、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトエチルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトメチルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルエチルジエトキシシラン、 γ -メルカプトエチルエチルジエトキシシラン、 γ -メルカプトメチルエチルジエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 γ -メルカプトペンチルトリエトキシシラン、 γ -メルカプトペンチルトリメトキシシラ

ン等が挙げられるが、これらのうち、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシランは特に好ましい一例である。

【0016】

本発明において、シラン化合物は、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール又はこれらの混合物等のような、親水性有機溶媒に溶解させたものを反応に使用するのが好ましい。特に好ましい一例は、水の添加量を少なくでき、例えば成膜する場合に乾燥を早めることができること等から、メチルアルコールである。

【0017】

本発明において、シラン化合物の加水分解及び重縮合は、水を用いて行われるが、好ましくは、塩酸、硝酸、硫酸等のような無機酸、又は酢酸、モノクロロ酢酸、p-トルエンスルホン酸等のような有機酸等の酸触媒、又は、アセチルアセトナトアルミニウム等の金属βジケトン錯体を更に添加して行つてよい。

【0018】

本発明において、メルカプト基のスルホン酸基への酸化は、ゾル溶液から膜等の固化物を製造した後、これを酸化剤を含有した水溶液に浸漬することにより行うことができる。使用する酸化剤としては、メルカプト基をスルホン酸基へ酸化することのできるものであれば特に制限はなく、適宜選択してよい。特に好ましい酸化剤の例として、過酸化水素又は硝酸等のオキソ酸が挙げられる。

【0019】

本発明の複合材料の製造における各成分の使用比率は、式： $R_m Si(OR')_{4-m}$ （式中、R、R'は炭素数1～3のアルキル基を、及び、mは0～2の整数を表す。）で示されるシラン化合物Aの10重量部に対して、式： $X_n Si(OR'')_{4-n}$ （式中、Xはフェニル基を、R''は炭素数1～3のアルキル基を、及びnは1又は2を表す。）で示されるシラン化合物Bは、好ましくは0～約20重量部であり、この範囲であれば、均一で安定なゾルの調製が容易で、均一で良質なイオン伝導体が得やすい。また、シラン化合物Aの10重量部に対してシラン化合物Bが0～約10重量部であれば、均一で安定なゾルの調製が一層容易となるため更に好ましく、シラン化合物Bが約1～約5重量部では、耐水性、耐熱性と成膜性、膜の柔軟性に特に優れるため尚更有利である。

【0020】

シラン化合物Aの10重量部に対して、式： $HS-Y-Si(OR''')_p R''''_{3-p}$ （式中、Yは炭素数1～5のアルキレン基を、R'''及びR''''は炭素数1～3のアルキル基を、及びpは2又は3を表す。）で示されるメルカプト基を有するシラン化合物Cは好ましくは約1～約10重量部であり、この範囲であれば、均一で安定なゾルの調整が容易で、均一で電気伝導度も高いイオン伝導体が得やすい。また、シラン化合物Aの10重量部に対して、シラン化合物Cが約1～約8重量部であれば、均一で安定なゾルの調製が一層容易となり、耐水性と耐熱性が高まるため更に好ましく、シラン化合物Cが約1.5～6重量部の範囲では耐水性と耐熱性が特に高まり且つ十分に高い電気伝導度が得られ、尚更好ましい。

【0021】

シラン化合物Aの10重量部に対して、水の量は特に限定はされないが、操作の簡便さを考慮すれば、好ましくは約0.5～約5重量部である。

【0022】

本発明の有機-無機複合材料よりなるイオン伝導膜を作製する場合、その成膜方法は特に限定されないが、例えば、反応で得られたゾル溶液をドクターブレード等を用いてテフロン（登録商標）シート、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ガラス板その他、適宜な支持体の上に塗布するか、又はそのような材質からなる浅い型に薄く流し込み、室温で風乾させるか又は穏かに加温（例えば40℃）して乾燥させればよい。

【0023】

本発明の複合材料において、ポリオルガノシロキサンを構成するSi原子の数に対する一

10

20

30

40

50

Y-SO₃M基(式中、Yは炭素数1~5のアルキレン基を、Mは、H、Na、Li、K又はNH₄を表す。)の数の比率が約1~約50モル%であれば、十分な電気伝導度を得ることができ、この比率が約5~50モル%であれば更に好ましく、約10~50モル%であれば尚更好ましい。この比率の測定は例えば、蛍光X線分析によりSi及びSを定量することにより行うことができる。

【0024】

また、本発明の複合材料において、ポリオルガノシロキサンを構成するSi原子に基く繰り返し単位のうち、Si原子あたり1個又は2個のフェニル基をSi原子に結合して有する繰り返し単位(B)の数の比率が約0~50モル%であれば、成膜性と膜の柔軟性が良好であり、優れた耐水性、耐熱性が確保でき好ましい。またこの比率が約5モル%の以上の範囲では、耐水性に特に優れているため更に好ましい。この比率が5~40モル%であれば耐水性、耐熱性の両面でなお好ましく、5~30モル%であれば尚更好ましい。この比率の測定は、例えば、¹H NMR又は²⁹Si NMRにより定量することにより行うことができる。あるいは、エトキシシラン化法により生成したエトキシシラン化合物を、ガスクロマトグラム測定し定量することにより行うことができる。

10

【0025】

また、本発明の複合材料において、ポリオルガノシロキサンを構成するSi原子に基づく繰り返し単位のうち、Si原子あたり0~2個の炭素数1~3のアルキル基をSi原子に結合して有する繰り返し単位の数の比率の測定は、例えば、¹H NMR又は²⁹Si NMRにより定量することにより行うことができる。あるいは、エトキシシラン化法により生成したエトキシシラン化合物を、ガスクロマトグラム測定し定量することにより行うことができる。

20

【0026】

本発明による複合材料の電気伝導度は、LCRメーターなどを用い、例えば25℃、相対湿度60%、周波数120~10,000Hzで測定すればよい。

【0027】

【実施例】

以下、代表的な実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明がそれらの実施例に限定されることは意図しない。なお、実施例中、「部」は重量部を表す。

【0028】

30

(参考例1)

テトラエトキシシラン(信越化学(株))89部とメタノール48部を混合した。これに水8部及び1M硝酸0.2部を加え、室温にて1時間攪拌した。次いで、フェニルトリエトキシシラン(信越化学(株))38部とメタノール66部を混合して加え、約30分攪拌した。次いでγ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン(信越化学(株))38部及びメタノール110部及び水27部を混合して加えて数分間攪拌し、液が透明化してから更に1時間攪拌した。得られた溶液を、水平に置いた内径5cmのテフロン(登録商標)製シャーレに5g注入することによりシャーレ内に均一に広げ、40℃で12時間乾燥させて固化させ、厚さ約360μmの膜を得た(水分含量4.0%)。

【0029】

40

この膜の物性を確認するため、膜の1枚を120℃で1時間乾燥させ、底部に水を満たした密閉可能なテフロン(登録商標)製の分解容器内に吊るして密閉し、容器を乾燥機に入れて100℃で約1日保持した後、膜の重量変化を測定した。また、膜の他の1枚の電気伝導度をLCRメーターにより、温度25℃、相対湿度60%、周波数1,000Hzで測定した。結果を表1に示す。また、膜の別の1枚の熱特性をTGにより測定したところ、分解温度は320℃であった。

【0030】

(参考例2)

テトラエトキシシラン(信越化学(株))89部とメタノール80部を混合した。これに水10部及び1M硝酸1.3部を加え、室温にて1時間攪拌した。次いでγ-メルカプト

50

プロピルトリメトキシシラン（信越化学（株））27部及びメタノール77部を混合して加え、1時間半撹拌した。得られた溶液を、水平に置いた内径5cmのテフロン（登録商標）製シャーレに5g注入することによりシャーレ内に均一に広げ、40℃で12時間乾燥させて固化させ、厚さ約280 μ mの膜を得た（水分含量4.3%）。

【0031】

この膜の物性を確認するため、膜の1枚を120℃で1時間乾燥させ、底部に水を満たした密閉可能なテフロン（登録商標）製分解容器中に吊るして密閉し、容器を乾燥器に入れて100℃で約1日保持した後、膜の重量変化を測定した。また、膜の他の1枚の電気伝導度をLCRメーターにより、温度25℃、相対湿度60%、周波数1,000Hzで測定した。結果を表1に示す。

10

【0032】

（実施例1）

参考例1で得た膜を120℃で1時間乾燥させ、15%過酸化水素水に14時間浸漬し、水洗後1日間風乾した。この膜の電気伝導度をLCRメーターにより、温度25℃、相対湿度60%、周波数1,000Hzで測定した。結果を表1に示す。

【0033】

（実施例2）

参考例2で得た膜を120℃で1時間乾燥させ、15%過酸化水素水に1日間浸漬し、水洗後1日間風乾した。この膜の電気伝導度をLCRメーターにより、温度25℃、相対湿度60%、周波数1,000Hzで測定した。結果を表1に示す。

20

【0034】

（実施例3）

テトラエトキシシラン（信越化学（株））89部とメタノール48部を混合した。これに水8.8部及び1M硝酸0.2部を加え、室温にて1時間撹拌した。次いでフェニルトリエトキシシラン（信越化学（株））38部とメタノール66部を混合して加え、約30分間撹拌した。次いでγ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン（信越化学（株））38部及びメタノール110部及び水5.2部を混合して加えて数分間撹拌し、液が透明化してから更に1時間撹拌した。得られた溶液を、水平に置いた内径5cmのテフロン（登録商標）製シャーレに5g注入することによりシャーレ内に均一に広げ、40℃で12時間乾燥させて固化させ、厚さ約360 μ mの膜を得た（水分含量3.9%）。得られた膜を120℃で1時間乾燥させ、15%過酸化水素水に1日間浸漬し、水洗後1日間風乾した後、この膜の電気伝導度をLCRメーターにより、温度25℃、相対湿度60%、周波数1,000Hzで測定した。結果を表1に示す。

30

【0035】

【表1】

		参考例1	参考例2	実施例1	実施例2	実施例3
重量部	テトラエトキシシラン	89	89	89	89	89
	フェニルトリエトキシシラン	38	0	38	0	38
	γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン	38	27	38	27	38
	メタノール	224	157	224	157	224
	1M硝酸	0.2	1.3	0.2	1.3	0.2
	水	35	10	35	10	14
	加湿後の重量変化(%)	1増加	2.5増加	—	—	—
電気伝導度 (S/cm, 1000Hz)		10^{-8} 台	10^{-6} 台	10^{-5} 台	10^{-5} 台	10^{-5} 台

10

20

【0036】

【発明の効果】

本発明により得られる複合材料は、イオン伝導性に優れ且つ耐熱性及び耐水性に優れたイオン伝導膜材料であり、膜形成も容易で、種々の固体イオン伝導体として、特にイオン伝導膜として有用である。

フロントページの続き

(72)発明者 菊川 敬

大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 独立行政法人産業技術総合研究所 関西センター内

(72)発明者 蔵岡 孝治

大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 独立行政法人産業技術総合研究所 関西センター内

(72)発明者 矢澤 哲夫

大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 独立行政法人産業技術総合研究所 関西センター内

Fターム(参考) 4J035 BA06 CA061 CA26N FB05 LA03 LB20

5G301 CA30 CD01

5H024 BB02 BB05 BB11 FF21

5H029 AJ11 AJ14 AM16 CJ02 CJ14